



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 36 699 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 07 F 7/18
C 09 K 3/18
B 05 D 7/26
D 06 M 13/513

②1 Aktenzeichen: 100 36 699.6
②2 Anmeldetag: 27. 7. 2000
④3 Offenlegungstag: 7. 2. 2002

DE 100 36 699 A 1

⑦1 Anmelder:
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

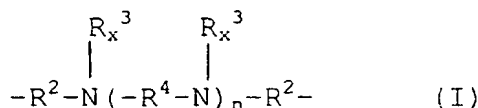
⑦4 Vertreter:
Franke, E., Dr., 81737 München

⑦2 Erfinder:
Herzig, Christian, Dipl.-Chem. Dr., 83329 Waging,
DE; Banfic, Robert, 90402 Nürnberg, DE; Deubzer,
Bernward, Dipl.-Chem. Dr., 84489 Burghausen, DE

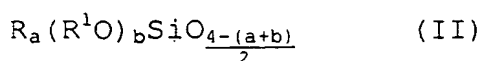
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Aminogruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen

⑤7 Beschrieben werden neue Aminogruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen, die in Toluol löslich sind, enthaltend (a) mindestens eine Struktureinheit der allgemeinen Formel

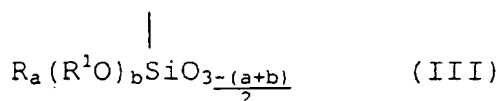


wobei R² ein zweiwertiger organischer Rest, der eine durch eine Ringöffnung einer Epoxygruppe bedingte Hydroxylgruppe enthält, ist, R³ ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 60 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch ein oder mehrere separate Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe der Stickstoff-, Sauerstoff-, Schwefel- oder Halogenatome unterbrochen oder substituiert sein kann, bedeutet R⁴ ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest ist, n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist und x gleich oder verschieden ist und 0 oder 1 ist,
(b) mindestens eine Siloxaneinheit der allgemeinen Formel



wobei R und R¹ die im Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung haben, a 0, 1, 2 oder 3 ist, b 0, 1, 2 oder 3 ist, mit der Maßgabe, dass die Summe a + b ≤ 3 ist,

und c) mindestens zwei Siloxaneinheiten der allgemeinen Formel



wobei R, R¹, a und b die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, dass die Summe a + b ≤ 2 ist und dass die Siloxaneinheiten der Formel (III) über die Si-atome mit der Struktureinheit der Formel (I) über die Reste R² verbunden sind.

DE 100 36 699 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Aminogruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

5 [0002] In US 4,101,272 (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, ausgegeben am 18. Juli 1978) wird ein Verfahren zur Wollbehandlung beschrieben, bei dem Epoxysiloxane und Amine als separate Stoffe auf die Wolle aufgebracht werden und in situ reagieren unter Bildung von vernetzten nicht-löslichen Strukturen.

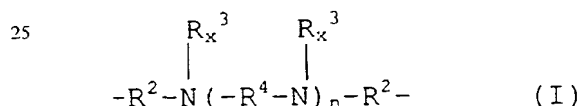
[0003] US 4,833,225 (Goldschmidt, ausgegeben am 23. Mai 1989) offenbart polyquaternäre Polysiloxanpolymere der Blockstruktur $(AB)_nA$, die durch Umsetzung von α,ω -Epoxysiloxanen mit di-tertiären Diaminen in Gegenwart von Säuren erhalten werden. Die Blockcopolymere enthalten quaternäre Stickstoffatome.

10 [0004] In US 5,807,956 (OSi Specialties, Inc., ausgegeben am 15. September 1998) sind Blockcopolymere mit $(AB)_nA$ -Struktur, die Polyalkylenoxidketten enthalten, beschrieben. Die Herstellung erfolgt durch Umsetzung von α,ω -Epoxysiloxanen mit α,ω -Aminoalkylpolyethern, wobei wegen der sehr schlechten gegenseitigen Löslichkeit der Edukte größere Mengen an organischen Lösungsmitteln erforderlich sind um ausreichende Kompatibilität zu erzielen.

15 [0005] Es bestand die Aufgabe Aminogruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen bereitzustellen, die unvernetzt also löslich sind und die nach einem einfachen Verfahren ohne den Einsatz von größeren Mengen an organischen Lösungsmitteln hergestellt werden können, wobei lineare, verzweigte oder dendrimerartige Strukturen erhalten werden können und wobei die Viskosität in einem weiten Bereich eingestellt werden kann. Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

20 [0006] Gegenstand der Erfindung sind Aminogruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen, die in Toluol löslich sind, enthaltend

(a) mindestens eine Struktureinheit der allgemeinen Formel



wobei

30 R^2 ein zweiwertiger organischer Rest, der eine durch eine Ringöffnung einer Epoxygruppe bedingte Hydroxylgruppe enthält, ist

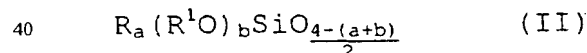
R^3 ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 60 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch ein oder mehrere separate Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe der Stickstoff-, Sauerstoff-, Schwefel- oder Halogenatome unterbrochen oder substituiert sein kann, bedeutet,

35 R^4 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest ist,

n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist und

x gleich oder verschieden ist und 0 oder 1 ist,

(b) mindestens eine Siloxaneinheit der allgemeinen Formel



wobei R gleich oder verschieden ist und einen einwertigen gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

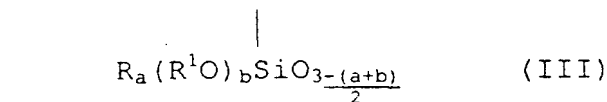
45 R^1 gleich oder verschieden ist und einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

a 0, 1, 2 oder 3 ist,

b 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe $a+b \leq 3$ ist, und

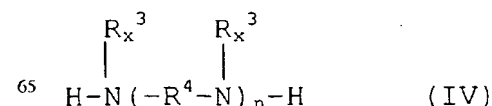
50 (c) mindestens zwei Siloxaneinheiten der allgemeinen Formel



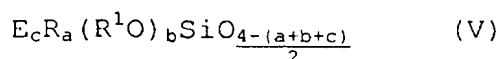
wobei R , R^1 , a und b die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

mit der Maßgabe, dass die Summe $a+b \leq 2$ ist und dass die Siloxaneinheiten der Formel (III) über die Si-Atome mit der Struktureinheit der Formel (I) über die Reste R^2 verbunden sind.

60 [0007] Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Aminogruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen herstellbar indem (Poly)amine (1) der allgemeinen Formel



wobei R^3 , R^4 , n und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit Epoxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen (2) enthaltend Einheiten der allgemeinen Formel

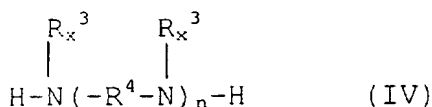


wobei R, R¹, a und b die oben dafür angegebene Bedeutung haben, E gleich oder verschieden ist und einen einwertigen SiC-gebundenen organischen Rest, der eine Epoxygruppe enthält, bedeutet und c 0 oder 1 ist,

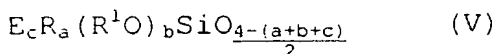
mit der Maßgabe, dass die Summe a+b+c ≤ 3 ist und dass mindestens ein Rest E je Molekül enthalten ist, umgesetzt werden,

mit der Maßgabe, dass das eingesetzte Verhältnis von N-gebundenem Wasserstoff in (Poly)amin (1) zu Epoxygruppe in Organosiliciumverbindung (2) ein solches ist, dass in Toluol lösliche, Aminogruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen erhalten werden.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Aminogruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass (Poly)amine (1) der allgemeinen Formel



wobei R³, R⁴, n und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit Epoxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen (2) enthaltend Einheiten der allgemeinen Formel



wobei R, R¹, a und b die oben dafür angegebene Bedeutung haben, E gleich oder verschieden ist und einen einwertigen SiC-gebundenen organischen Rest, der eine Epoxygruppe enthält, bedeutet und c 0 oder 1 ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe a+b+c ≤ 3 ist und dass mindestens ein Rest E je Molekül enthalten ist, umgesetzt werden, mit der Maßgabe, dass das eingesetzte Verhältnis von N-gebundenem Wasserstoff in (Poly)amin (1) zu Epoxygruppe in Organosiliciumverbindung (2) ein solches ist, dass in Toluol lösliche, Aminogruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen erhalten werden.

[0009] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden als Aminogruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen solche erhalten, die in Toluol löslich sind, d. h. es werden unvernetzte Organosiliciumverbindungen erhalten, im Gegensatz zu in Toluol unlöslichen Organosiliciumverbindungen, die vernetzt sind. Die erhaltenen Organosiliciumverbindungen sind in jedem Mischungsverhältnis in Toluol löslich, vorzugsweise sind sie bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von etwa bei 1020 hPa zu 100 Gewichtsprozent in Toluol löslich, wenn Organosiliciumverbindungen und Toluol im Verhältnis 1 : 1 (Gewichtsteile), bevorzugt 1 : 10 (Gewichtsteile), gemischt werden.

[0010] Die erfindungsgemäßen Aminogruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen enthalten Siloxanblöcke, die über mindestens einen zwei- oder mehrwertigen Aminrest miteinander verbunden sind. Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Aminstickstoff 0,01 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Aminogruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen.

[0011] Die erfindungsgemäßen Aminogruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen haben vorzugsweise einen Viskosität von 50–5.000.000 mPa · s bei 25°C, bevorzugt 100–100.000 mPa · s bei 25°C.

[0012] Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, und Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest, Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und Methylcyclohexylreste, Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest, Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste, und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α- und der β-Phenylethylrest.

[0013] Beispiele für substituierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest.

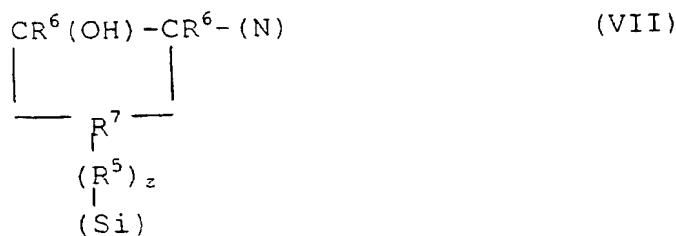
[0014] Bevorzugt ist R ein Methylrest.

[0015] Beispiele für Reste R¹ sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest.

[0016] Vorzugsweise ist R ein Rest der allgemeinen Formel



oder



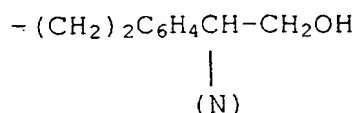
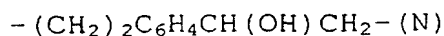
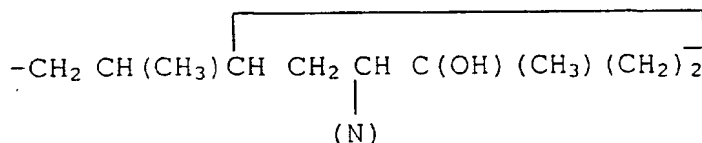
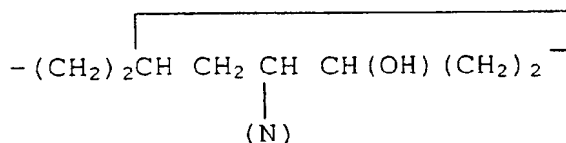
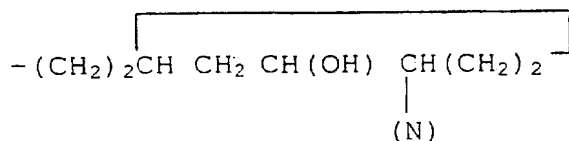
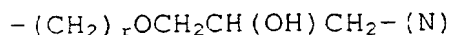
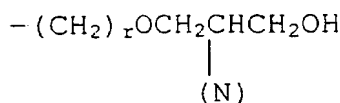
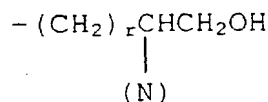
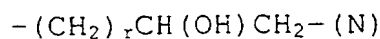
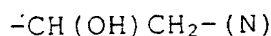
wobei (Si)- die Bindung zum Siliciumatom der Siloxaneinheit der Formel (III) und -(N) die Bindung zum Stickstoffatom der Struktureinheit der Formel (I) bedeutet,

R^5 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest ist, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann,

R^6 ein Wasserstoffatom oder ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest ist, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann,

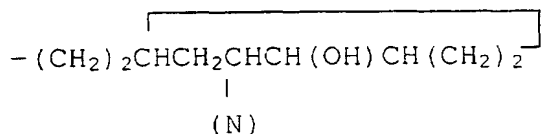
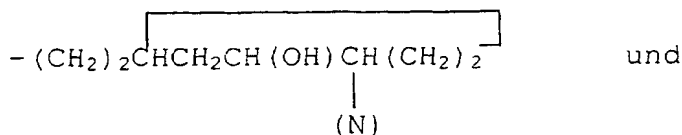
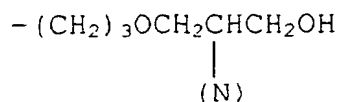
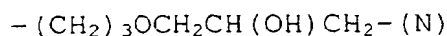
R^7 einen dreiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest ist und z 0 oder 1 ist.

[0017] Beispiele für Reste R^2 sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatenhaltige zweiwertige organische Reste, die Hydroxyfunktionen aus der Epoxidringöffnung enthalten, wie



wobei r eine ganze Zahl von 1 bis 20, bevorzugt von 2 bis 8, ist, und -(N) die Bindung zum Stickstoffatom der Struktureinheit der Formel (I) bedeutet.

[0018] Bevorzugte Reste R^2 sind

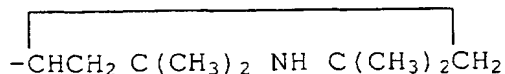
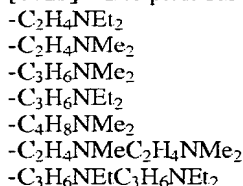


wobei die beiden ersten Reste besonders bevorzugt sind.

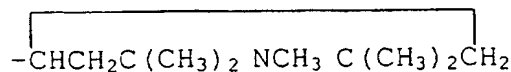
[0019] Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R^3 sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, und Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest, Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest, Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

[0020] Beispiele für halogenierte Reste R^3 sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2'',2'''-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest.

[0021] Beispiele für durch ein Stickstoffatom substituierte Reste R^3 sind

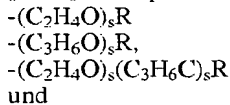


und



wobei Me ein Methylrest und Et ein Ethylrest bedeutet.

[0022] Beispiele für durch ein Sauerstoffatom substituierte Reste R^3 sind

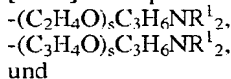


und

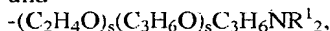


wobei s eine ganze Zahl von 1 bis 30, bevorzugt 1 bis 20, ist und R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, bevorzugt ein Methyl- oder Butylrest bedeutet.

[0023] Beispiele für durch ein Stickstoff- und ein Sauerstoffatom substituierte Reste R^3 sind

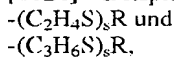


und



wobei s und R^1 die oben dafür angegebene Bedeutung haben und R^1 bevorzugt ein Methyl- oder Ethylrest bedeutet.

[0024] Beispiele für durch ein Schwefelatom substituierte Reste R^3 sind



wobei s und R die oben dafür angegebene Bedeutung haben und R bevorzugt ein Methyl-, Ethyl- oder Butylrest bedeutet.

[0025] Beispiele für Reste R³ sind

-(CH₂)₂-

-(CH₂)₃-

5 -CH₂CH(CH₃)-

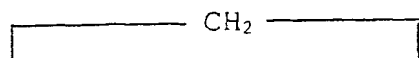
-(CH₂)₄-

-(CH₂)₆-

-(CH₂)₈-

-(CH₂)₁₀-

10



-CH-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-C(CH₃)-CH₂-

15 wobei die ersten vier Reste bevorzugt sind und besonders bevorzugt die Reste -(CH₂)₂- und -(CH₂)₃- sind.

[0026] n ist vorzugsweise 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10.

[0027] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann eine Art von (Poly)amin (1) oder verschiedene Arten von (Poly)aminen (1) eingesetzt werden.

[0028] Beispiele für (Poly)amine (1) sind

20 primäre Alkylamine der allgemeinen Formel R³-NH₂,

wobei R³ ein Alkylrest ist,

primäre Amine der allgemeinen Formel R³-NH₂,

wobei R³ ein durch ein Stickstoffatom substituierter Rest ist,

wie

25 Me₂NC₂H₄NH₂

Et₂NC₂H₄NH₂

Me₂NC₃H₆NH₂

Et₂NC₃H₆NH₂

Me₂NC₄H₈NH₂

30 Me₂NC₂H₄NMeC₂H₄NH₂

Et₂NC₃H₆NEtC₃H₆NH₂

4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin,

4-Amino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin,

und

35 N-(2-Aminoethyl)piperazin,

primäre Amine der allgemeinen Formel R³-NH₂, wobei R³ ein durch ein Sauerstoffatom substituierter Rest ist, wie

EtO(C₂H₄O)₈C₃H₆NH₂

BuO(C₃H₆O)₈C₃H₆NH₂

MeO(C₂H₄O)₈(C₃H₆O)₈C₃H₆NH₂

40 und

MeO(C₄H₈O)₈C₃H₆NH₂

primäre Amine der allgemeinen Formel R³-NH₂, wobei R³ ein durch ein Sauerstoff- und ein Stickstoffatom substituierter Rest ist, wie

Me₂NC₃H₆(C₂H₄O)₈C₃H₆NH₂

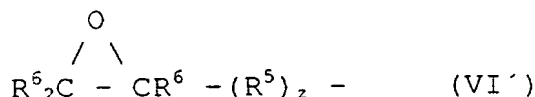
45 und

Et₂N(C₃H₆O)₈(C₂H₄O)₈C₃H₆NH₂,

wobei s die oben dafür angegebene Bedeutung hat, Me ein Methylrest, Et ein Ethylrest und Bu ein n-Butylrest bedeutet.

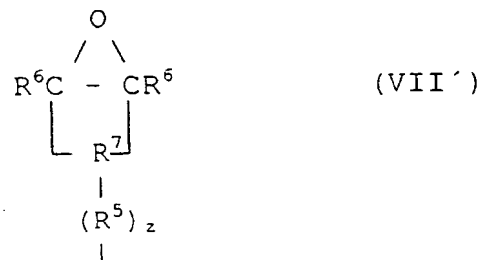
[0029] Weitere Beispiele für (Poly)amine (1) sind Ethylendiamin, Propylendiamin, Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Triethylentetramin und Tetraethylenpentamin.

50 [0030] Die Reste E sind vorzugsweise solche der Formel



55

oder



60

65

wobei R⁵, R⁶, R⁷ und z die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

[0031] In Formel (V) ist vorzugsweise:

a durchschnittlich 1,0 bis 2,0 und

c durchschnittlich 0,002 bis 1,0.

[0032] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann eine Art von Organosiliciumverbindung (2) oder verschiedene Arten von Organosiliciumverbindungen (2) eingesetzt werden.

[0033] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt als Epoxygruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen (2) solche der allgemeinen Formel



wobei R und E die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

d 0 oder 1, insbesondere 1,

o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000, insbesondere 5 bis 200, und

p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10, insbesondere 0 oder 1 bis 6, besonders bevorzugt 0, ist, eingesetzt.

[0034] Die Epoxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen (2) haben vorzugsweise eine Viskosität von 1 bis 100.000 mPa · s bei 25°C, bevorzugt 10 bis 2.000 mPa · s bei 25°C.

[0035] Beispiele für Reste E sind

3,4-Epoxibutyl,

5,6-Epoxihexyl,

7,8-Epoxioctyl,

Glycidoxyethyl,

Glycidoxypropyl,

2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl,

2-(3-Epoxiphenyl)ethyl

sowie der Epoxirest selbst,

wobei der Glycidoxypropyl- und der 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl bevorzugt sind, insbesondere der Glycidoxypropylrest.

[0036] Verfahren zur Herstellung von Epoxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen (2) sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugte Ausführungen sind die Epoxidation von aliphatisch ungesättigten Organopolysiloxanen und die durch Edelmetall(verbindungen) katalysierte Addition endständig ungesättigter organischer Epoxiverbindungen, wie Allylglycidether oder 4-Vinylcyclohexenoxyd an Organopolysiloxane, die Si-gebundenen Wasserstoff enthalten.

[0037] Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Epoxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen (2) enthalten pro Molekül bevorzugt 1 bis 10, insbesondere 1 bis 6 Epoxygruppen. Eine besonders bevorzugte Ausführung ist die Verwendung von α,ω -Diepoxypolysiloxanen.

[0038] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Ringöffnung und Polyaddition der Epoxifunktionen mit (Poly)aminen (1) sind Amine mit mindestens 2 N-gebundenen Wasserstoffatomen erforderlich. Bevorzugt werden (Poly)amine (1) mit 2 bis 10 N-gebundenen Wasserstoffatomen, insbesondere mit 2 bis 6 N-gebundenen Wasserstoffatomen verwendet. Die Anzahl der Stickstoffatome pro Molekül ist davon zunächst unabhängig, beträgt aber bevorzugt 1 bis 4.

[0039] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können gegebenenfalls Amine (3) mit nur einer N-H-Gruppe pro Molekül mitverwendet werden, da diese als Endstopper fungieren und so die Polyaddition kontrollierbarer machen.

[0040] Gegebenenfalls mitverwendete Amine (3) sind vorzugsweise solche der allgemeinen Formel



wobei R^8 und R^9 gleich oder verschieden sind und einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 60 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten, der durch ein oder mehrere separate Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe von Stickstoff- und Sauerstoffatomen unterbrochen sein kann, oder R^8 und R^9 zusammen einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten.

[0041] Beispiele für Amine (3) sind Dibutylamin, Piperidin, Diethanolamin, Trimethylethylendiamin, Bis-(2-diethylaminoethyl)amin und Bis-(3-dimethylaminopropyl)amin.

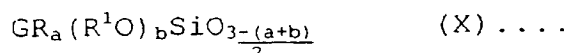
[0042] Amine (3) werden gegebenenfalls vorzugsweise in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der (Poly)amine (1) eingesetzt.

[0043] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt das Verhältnis von (Poly)aminen (1) zu Epoxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen (2) vorzugsweise 1 : 1 bis 10 : 1, bevorzugt 1 : 1 bis 5 : 1 und besonders bevorzugt 1 : 1 bis 4 : 1.

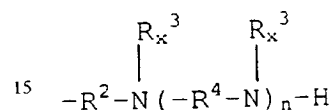
[0044] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren orientiert sich die Stöchiometrie der Reaktion am Verhältnis von N-gebundenem Wasserstoff in (1) zu Epoxygruppen in (2) (N-H/Epoxi). Dieses Verhältnis N-H/Epoxi kann in weiten Bereichen variiert werden, je nach Art der Einsatzstoffe und Zielbereich der Viskositäten der erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen. Vorzugsweise wird aber ein N-H/Epoxi-Verhältnis von größer gleich ≥ 1 eingestellt, damit sämtliche Epoxygruppen abreagieren können unter der Bedingung, dass in Toluol lösliche Produkte, d. h. unvernetzte Produkte erhalten werden. Es liegt im Wissen des Fachmannes abhängig von der Anzahl der N-H-Gruppen in (1) und Epoxygruppen in (2), also der Funktionalität der Edukte, bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das N-H/Epoxi-Verhältnis so einzustellen z. B. experimentell über das Durchführen von Versuchen, dass in Toluol lösliche Produkte erhalten werden. Da auch Nebenreaktionen sowie unvollständige Reaktionsfolgen mit Umsätzen unter 100% der Theorie Einfluss nehmen, weiß der Fachmann, dass eventuelle Grenzwerte experimentell zu bestimmen sind, falls besonders viskose Produkte hergestellt werden sollen.

[0045] Die Endgruppen bei den erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen sind – abhängig von dem eingesetzten N-H/Epoxi-Verhältnis aus (1) und (2) und den gegebenenfalls eingesetzten Aminen (3) – vorzugsweise Aminogruppen, die von (1) oder (3) stammen, können aber auch z. B. durch unvollständigen Umsatz Epoxygruppe, die von (2) stammen, sein.

- 5 [0046] Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen daher (d) Endeinheiten der allgemeinen Formel



- 10 wobei R, R¹, a und b die oben dafür angegebene Bedeutung haben, und G ein Rest der Formel



oder -R²-NR⁸R⁹ oder der Rest E ist, wobei R², R³, R⁴, R⁸, R⁹, n und E die oben dafür angegebene Bedeutung haben, enthalten.

- 20 [0047] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können inerte, organische Lösungsmittel mitverwendet werden, obwohl die Mitverwendung von inerten, organischem Lösungsmittel nicht bevorzugt ist.

[0048] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die Mitverwendung von Säuren nicht bevorzugt und das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt im pH-Bereich > 7 ausgeführt.

- 25 [0049] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen sind grundsätzlich keine Katalysatoren nötig. Sofern gewünscht, können aber Katalysatoren verwendet werden, bevorzugt diejenigen, die auch als Beschleuniger der Epoxidhärtung dienen. Geeignete Katalysatoren zur beschleunigten Herstellung der erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen sind Phenole, sec. Alkohole oder tert. Amine.

- 30 [0050] Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei Temperaturen über 25°C durchgeführt, obwohl auch bei normaler Umgebungstemperatur bereits eine nachweisbare Reaktion erfolgt. Im Interesse eines schnellen und vollständigen Reaktionsablaufes sind aber Temperaturen über 60°C bevorzugt, insbesondere im Bereich von 80 bis 180°C, besonders bevorzugt zwischen 100 und 150°C. Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei etwa 1000 hPa, durchgeführt, wobei besonders bei flüchtigen (Poly)aminen (1) ein erhöhter Druck von Vorteil ist, um Verluste von N-H-Funktionen durch Abdampfen und damit eine Stöchiometrieänderung zu vermeiden.

- 35 [0051] Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl als Dosier- als auch als Eintopfverfahren durchgeführt werden, bei dem alle Komponenten von Beginn an homogen vermischt vorliegen.

[0052] Das erfindungsgemäße Verfahren kann absatzweise, halbkontinuierlich oder vollkontinuierlich durchgeführt werden.

- 40 [0053] Die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen haben basische Eigenschaften, wie sie auch von marktüblichen Aminölen bekannt sind. Sie können daher auch mit Säuren unter Salzbildung reagieren und somit ihre Löslichkeitseigenschaften ändern. Je nach Struktur und Aminzahl können somit hydrophile Eigenschaften erzeugt werden mit der Folge, dass solche Produkte erhalten werden können, die in Wasser selbstemulgierbar oder sogar löslich sind.

- 45 [0054] Gegenüber herkömmlichen Aminosiloxanen haben die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen den Vorteil, dass nahezu beliebige Strukturen auf sehr einfache und wirtschaftliche Weise aufgebaut werden können. Die Herstellung von Aminosiloxanen gemäß dem Stand der Technik beruht auf der Verwendung von Aminosilanen, die in Folgeschritten (Hydrolyse, Kondensation, Equilibrierung) in Polysiloxane übergeführt werden. Aufgrund der wenigen kommerziell erhältlichen Monomeren ist die Variabilität dieses Syntheseweges naturgemäß sehr begrenzt.

- 50 [0055] Die vorliegende Erfindung ermöglicht dagegen über polymeranaloge Umsetzungen den Zugang zu einer außergewöhnlich hohen Vielfalt von Aminosiloxanen aus der großen Palette kommerzieller organischer Amine oder Polyamine und damit die Funktionalisierung der Siloxanvorstufe und den gleichzeitigen Polymeraufbau in einem Reaktionsschritt.

[0056] Die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen können auf Gebieten eingesetzt werden, wo auch bisher Aminosiloxane verwendet werden, schwerpunktmäßig als Weichmacher für Substrate wie Fasern, Textilien, Haare; also polymerbasierende natürliche oder synthetische Substrate. Eine Verwendung als unverdünnte Öle/Polymere ist zwar in

- 55 [0057] Zur Stabilisierung solcher verdünnter Darreichungsformen sind in vielen Fällen nicht-wässrige, aber mit Wasser kompatible Lösemittel von Vorteil, wie Isopropanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykol oder Dipropylenglykolmonomethylether.

- 60 [0058] Falls gewünscht, können auch Emulgatoren zur Herstellung wässriger Verdünnungen eingesetzt werden, wobei nicht-ionische bevorzugt sind.

[0059] Beispiele für Fasern, die mit den erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen behandelt werden können, sind Naturfasern wie Seide, Wolle, Baumwolle, Zellulose oder Papier sowie synthetische Fasern wie Polyester, Polyamid, Polyacrylnitril, Polyurethan, Polyethylen oder Polypropylen.

- 65 [0060] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen auch in Formulierungen wie Cremes, Rasierschäumen, Shampoos, Waschlotionen, Seifen, Doedorants oder Haarsprays verwendet werden.

[0061] Ein weiterer Schwerpunkt ist die Verwendung zur Behandlung von mineralischen Stoffen, speziell zur Hydrophobierung von Oberflächen. Bevorzugt sind hierbei silikatische Oberflächen, auf denen die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen besonders gute Adhäsion zeigen.

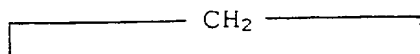
DE 100 36 699 A 1

Beispiel 1

(R³ = -(CH₂)₇CH₃, x = 1, n = 0)

[0062] Es wird eine homogene Mischung aus 159,6 g eines α,ω-Bis-(glycidyoxypropyl)-polydimethylsiloxans der Kettenlänge Si-13 und 24,3 g n-Octylamin hergestellt und diese wird bei 130°C drei Stunden lang reagieren gelassen, wobei die Viskosität stark zunimmt und das Öl einen gelblichen Farbton annimmt. Es wird ein fast quantitativer Umsatz der Epoxygruppen (¹H-NMR) und eine Endviskosität von 6.350 mm²/s bei 25°C erreicht. Das Öl hat eine Aminzahl von 0,98 (mequ./g) und ist in Toluol im Verhältnis 1 : 1 (Gewichtsteile) löslich.

Beispiel 2



(R³ = H, R⁴ = -CH-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-C(CH₃)-CH₂-, x = 1, n = 1)

[0063] 150 g eines α,ω-Bis-(glycidyoxypropyl)-polydimethylsiloxans der durchschnittlichen Kettenlänge Si-51 werden mit 8,02 g Isophorondiamin und 4,5 g Isopropanol homogen vermischt und 24 Stunden bei 110°C gehalten. Es wird ein Siloxanpolymer mit 60 Pa · s bei 25°C erhalten, das sich in der gleichen Menge Toluol klar auflöst und frei von Gelanteilen ist. Im ¹H-NMR-Spektrum sind keine Epoxiprotone mehr erkennbar (Nachweisgrenze ca. 1%). Das aminofunktionelle Siloxanpolymer hat eine Aminzahl von 0,59 (mequ./g).

[0064] 108,40 g Polymer werden in der gleichen Menge Diethylen glykolmonobutylether gelöst und mit 5 g Essigsäure versetzt. Die Viskosität dieser Lösung beträgt 2.290 mm²/s bei 25°C bei einem pH-Wert von 6,5. Mit der doppelten Menge Wasser erhält man spontan eine schwach gelbliche klare Lösung, die ohne Ausfällungen weiter verdünnt werden kann.

Beispiel 3

[0065] Beispiel 2 wird wiederholt mit der Abänderung, dass statt 8,02 g Isophorondiamin jetzt 12,82 g Isophorondiamin eingesetzt werden. Nach quantitativem Umsatz der Epoxygruppen wird ein leicht gelbliches klares Öl erhalten, das mit einer Viskosität von nur 1.020 mm²/s bei 25°C erheblich dünner ist. Die Löslichkeitstests zeigen ein gleiches Ergebnis wie in Beispiel 2.

Beispiel 4

(R³ = H, R⁴ = -C₂H₄-, x = 1, n = 3)

[0066] 134,2 g des Epoxysiloxans aus Beispiel 2 werden mit 6,41 g Triethylentetramin und 58 g Diethylen glykolmonobutylether gemischt und erwärmt, wobei die Mischung homogen wird. Nach 2,5 Stunden bei 130°C bleibt die stark erhöhte Viskosität konstant. Das Polymer ist in Toluol im Verhältnis 1 : 1 (Gewichtsteile) löslich. Es wird mit weiteren 82 g Lösemittel auf 50% Siloxangehalt verdünnt und beim Abkühlen 11,6 g Essigsäure eingerührt. Es wird eine klare, kräftig gelb gefärbte Lösung mit einer Viskosität von 2.130 mm²/s bei 25°C erhalten, die 0,60 mequ. Aminstickstoff pro kg in protonierter Form enthält. Mit der dreifachen Menge Wasser lässt sich diese Lösung unter gutem Rühren in eine neutrale klare, wässrige Lösung überführen, die ohne Polymerausfällung mit Wasser weiter verdünnbar ist.

Beispiel 5

(R³ = H, R⁴ = -C₃H₆-, x = 1, n = 2)

[0067] 197,8 g des Epoxysiloxans aus Beispiel 2 werden mit 7,64 g Bis-(3-aminopropyl)amin und 206 g Diethylen glykolmonobutylether sowie 5,8 g Isopropanol gemischt und erwärmt, wodurch ein homogenes Gemisch erhalten wird. Bei 130°C steigt die Viskosität über einen Zeitraum von 60 Minuten von 23 mm²/s bei 25°C auf den Endwert von 10.100 mm²/s bei 25°C an. Weiterer Viskositätsanstieg wird nicht beobachtet. Das Polymer ist in Toluol im Verhältnis 1 : 1 (Gewichtsteile) löslich. Im ¹H-NMR-Spektrum ist keine Epoxyfunktion mehr erkennbar. Beim Abkühlen wird 11,5 g Essigsäure eingerührt. Die Siloxanpolymerlösung enthält 0,41 mequ. Aminstickstoff pro kg in protonierter Form. Mit der dreifachen Menge Wasser wird eine klare wässrige Lösung mit neutralem pH-Wert, die auch bei weiterer Verdünnung klar bleibt, erhalten.

Beispiel 6

(R³ = H, R⁴ = -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-, x = 1, n = 1)

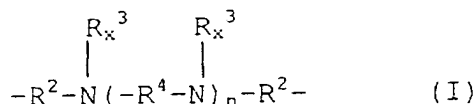
[0068] 52,1 g eines kurzketigen Bis-(glycidyoxypropyl)-polydimethylsiloxans, wie es in Beispiel 1 verwendet wurde, wird mit 7,7 g Neopentandiamin gemischt. Die Mischung ist ohne Lösemittel bereits bei 25°C völlig klar. Bei 110°C sind nach 24 Stunden alle Epoxyfunktionen abreagiert. Das Polymer ist in Toluol im Verhältnis 1 : 1 (Gewichtsteile) löslich. Das farblose Öl wird mit 9,9 g Essigsäure neutralisiert und mit der 10-fachen Menge Wasser verdünnt. Es wird eine klare, farblose Lösung, frei von Glykolverbindungen, die problemlos weiter verdünnbar ist, erhalten.

(R³ = H, R⁴ = -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-, x = 1, n = 1)

- 5 [0069] 102,0 g eines α,ω -Epoxysiloxans mit 0,294 mequ. Glycidylgruppen pro kg und damit einer durchschnittlichen Kettenlänge von ca. 90 Siloxaneinheiten werden ohne Lösemittel mit 1,91 g Neopentandiamin homogen vermischt und bei 110°C 24 Stunden lang getempert. Es wird ein farbloses Hochpolymer mit einer Viskosität von mehr als 1.000 Pa · s bei 25°C erhalten. Das aminofunktionelle Siloxanpolymer hat eine Aminzahl von 0,35 (mequ./g) und ist in der zehnfachen Menge Toluol klar löslich, ohne daß sich Gelabscheidungen bilden.

Patentansprüche

1. Aminogruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen, die in Toluol löslich sind, enthaltend
(a) mindestens eine Struktureinheit der allgemeinen Formel



wobei

R² ein zweiwertiger organischer Rest, der eine durch eine Ringöffnung einer Epoxygruppe bedingte Hydroxylgruppe enthält, ist

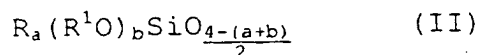
R³ ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 60 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch ein oder mehrere separate Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe der Stickstoff-, Sauerstoff-, Schwefel- oder Halogenatome unterbrochen oder substituiert sein kann, bedeutet,

R⁴ ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest ist,

n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist und

x gleich oder verschieden ist und 0 oder 1 ist,

(b) mindestens eine Siloxaneinheit der allgemeinen Formel



wobei R gleich oder verschieden ist und einen einwertigen gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

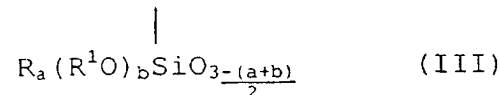
R¹ gleich oder verschieden ist und einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

a 0, 1, 2 oder 3 ist,

b 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe a+b ≤ 3 ist, und

(c) mindestens zwei Siloxaneinheiten der allgemeinen Formel



wobei R, R¹, a und b die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

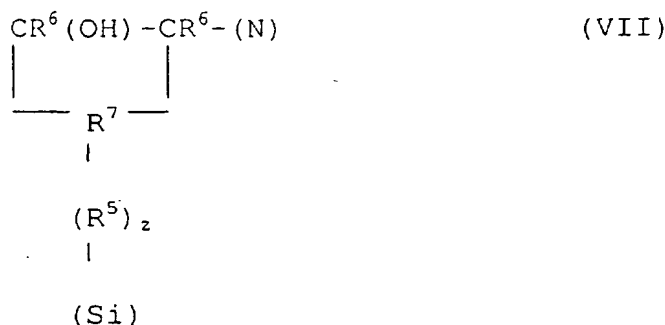
mit der Maßgabe, dass die Summe a+b ≤ 2 ist und dass die Siloxaneinheiten der Formel (III) über die Siatome

mit der Struktureinheit der Formel (I) über die Reste R² verbunden sind.

2. Aminogruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R² ein Rest der allgemeinen Formel



oder



ist, wobei (Si)- die Bindung zum Siliciumatom der Siloxaneinheit der Formel (III) und -(N) die Bindung zum Stickstoffatom der Struktureinheit der Formel (I) bedeutet, 15

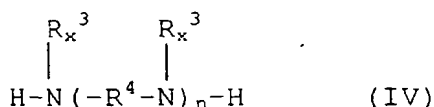
R^5 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest ist, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann,

R^6 ein Wasserstoffatom oder ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest ist, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann, 20

R^7 einen dreiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest ist und z 0 oder 1 ist.

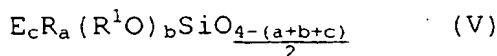
3. Aminogruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R^4 ein Rest der Formel $-(\text{CH}_2)_3-$ ist.

4. Aminogruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen herstellbar indem (Poly)amine (1) der allgemeinen Formel 25



wobei R^3 , R^4 , n und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

mit Epoxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen (2) enthaltend Einheiten der allgemeinen Formel



wobei R , R^1 , a und b die im Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung haben,

E gleich oder verschieden ist und einen einwertigen SiCgebundenen organischen Rest, der eine Epoxygruppe enthält, bedeutet und 40

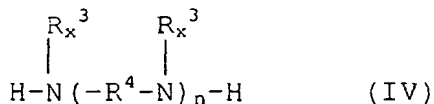
c 0 oder 1 ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe $a+b+c \leq 3$ ist und dass mindestens ein Rest E je Molekül enthalten ist,

umgesetzt werden,

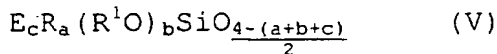
mit der Maßgabe, dass das eingesetzte Verhältnis von N-gebundenem Wasserstoff in (Poly)amin (1) zu Epoxygruppe in Organosiliciumverbindung (2) ein solches ist, dass in Toluol lösliche, Aminogruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen erhalten werden. 45

5. Verfahren zur Herstellung der Aminogruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass (Poly)amine (1) der allgemeinen Formel



wobei R^3 , R^4 , n und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

mit Epoxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen (2) enthaltend Einheiten der allgemeinen Formel 55



wobei R , R^1 , a und b die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

E gleich oder verschieden ist und einen einwertigen SiCgebundenen organischen Rest, der eine Epoxygruppe enthält, bedeutet und 60

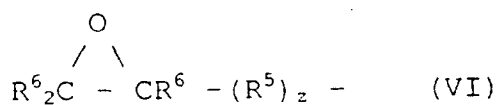
c 0 oder 1 ist,

mit der Maßgabe, dass die Summe $a+b+c \leq 3$ ist und dass mindestens ein Rest E je Molekül enthalten ist,

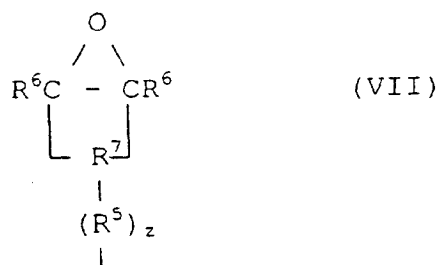
umgesetzt werden,

mit der Maßgabe, dass das eingesetzte Verhältnis von N-gebundenem Wasserstoff in (Poly)amin (1) zu Epoxygruppe in Organosiliciumverbindung (2) ein solches ist, dass in Toluol lösliche, Aminogruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen erhalten werden. 65

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass E ein Rest der Formel



oder



ist, wobei R^5 , R^6 , R^7 und z die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass R^4 ein Rest der Formel $-(\text{CH}_2)_3-$ ist.